

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—184745

⑤ Int. Cl.³
C 03 C 17/36
C 08 J 7/04
// C 23 C 15/00

識別記号
1 0 4
1 0 3

庁内整理番号
8017—4G
7446—4F
7537—4K

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 透明な基体にコーティングを行う方法

⑯ 特 願 昭59—54600

⑰ 出 願 昭59(1984) 3 月23日

優先権主張 ⑱ 1983年 3 月25日 ⑲ 西ドイツ
(DE) ⑳ P 3310916.8
㉑ 1983年 5 月 6 日 ㉒ 西ドイツ
(DE) ㉓ P 3316548.3

⑳ 発 明 者 ロルフ・グロト
ドイツ連邦共和国4630ボーフム
6 ホルツシュトラッセ218

㉔ 発 明 者 デイター・ミュラー
ドイツ連邦共和国5900ズイーゲ
ン21ビルレンバハー・シュトラ
ーセ189

㉕ 出 願 人 フラツハグラーズ、アクチエン
ゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国8510フュルト
・オットー・ゼーリングープロ
メナーデ10-14

㉖ 代 理 人 弁理士 田代丞治

明 細 書

1. 発明の名称 透明な基体にコーティングを行う
方法

2. 特許請求の範囲

(1) 多層光学フィルタが、少なくとも1つの銀層
および外方へこれに続いて配置された酸化すずか
ら成る反射防止層を有し、その際反射防止層は、
所定の反射防止層酸素分圧 (B分圧) および所定
の反射防止層散布速度 (B散布速度) でマグネト
ロン陰極スパッタリングにより形成される、多層
光学フィルタを有する透明な基体にコーティング
を行う方法において、

銀層上にマグネトロン陰極スパッタリングによ
り、まず反射防止層よりも薄い金属酸化物の保護
層を取付け、しかもB分圧よりも低い保護層酸素
分圧 (S分圧) およびB散布速度よりも低い保護
層散布速度 (S散布速度) で取付け、またその後
保護層上に反射防止層を取付けることを特徴とす
る、透明な基体にコーティングを行う方法。

(2) 金属酸化物保護層をリアクティブマグネトロ

ン陰極スパッタリングによつて取付ける、特許請
求の範囲第1項記載の方法。

(3) すず、インジウム、すずをドーピングしたイ
ンジウム、鉛、亜鉛、チタン、タンタルのうち1
つの物質から成るターゲットにより金属酸化物保
護層を形成する、特許請求の範囲第2項記載の方
法。

(4) 例えば酸化すず、酸化インジウム、酸化すず
をドーピングした酸化インジウム、酸化鉛、酸化
亜鉛、酸化チタンまたは酸化タンタルのうち1つ
の物質から成る金属酸化物ターゲットにより金属
酸化物保護層を形成する、特許請求の範囲第1項
記載の方法。

(5) 保護層をS分圧およびS散布速度で取付け、
これらS分圧とS散布速度が、B分圧またはB散
布速度の高々程度0.5倍である、特許請求の範囲
第1項〜第4項の1つに記載の方法。

(6) 50 Å ないし 300 Å の層厚を有する銀層上に、
20 Å ないし 100 Å の厚さに保護層を取付け、この
保護層上に、250 Å ないし 600 Å の厚さに反射防

止層を取付ける。特許請求の範囲第1項～第5項の1つに記載の方法。

(7)保護層を、 3×10^{-4} mbar またはそれ以下のS分圧および $8 \text{ \AA} / \text{sec}$ またはそれ以下のS散布速度で取付け、かつ反射防止層を、 7×10^{-4} mbar またはそれ以上のE分圧および $20 \text{ \AA} / \text{sec}$ またはそれ以上、例えば $35 \text{ \AA} / \text{sec}$ ないし $40 \text{ \AA} / \text{sec}$ のE散布速度で取付ける。特許請求の範囲第6項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、多層光学フィルタが、少なくとも1つの銀層および外方へこれに続いて配置された酸化すずから成る反射防止層を有し、その際反射防止層は、所定の反射防止層酸素分圧（E分圧）および所定の反射防止層散布速度（E散布速度）でマグネトロン陰極スパッタリングにより形成される。多層光学フィルタを有する透明な基体にコーティングを行う方法に関する。

銀層は、種々の方法で取付けることができ、例えば実際にはマグネトロン陰極スパッタリングに

付加的なマスキングミラー層を有することもできる。さらに初めに述べた処置の枠内において、付着強度を改善するため、透明基体と銀層の間および金属酸化物層と銀層の間に、例えばクロム、ニッケル、チタン、クロム・ニッケル合金から成る金属層または合金層を配置するようになっている。そのためわずかな原子層の厚さしかない公知の極めて薄い層で十分である（ドイツ連邦共和国特許出願公開第2144242号明細書参照）。マグネトロンスパッタリング（米国特許第4013332号明細書）においては、高いコーティング速度の点で優れている真空法が使われる。この方法によれば、銀層と比較して比較的厚い反射防止層の製造が特に経済的に可能である。その際反射防止層の製造のため、特に酸化すずを問題とする場合、リアクティブマグネトロンスパッタリング法が適用される。酸素を含むガス雰囲気中で金属または合金ターゲットがスパッタリングされ、その際反応過程により基体上に金属酸化物または混合金属酸化物の層が生じ、この層は、誘電体反射防止層として働く。

よって行われる。反射防止層は、例えばリアクティブマグネトロン陰極スパッタリングによつて取付けられる。この方法は、必要ではないがほとんどの場合、通過ゲート装置を用いて行われる。基体は、ガラス板またはプラスチック板であつてもよい。薄い銀層は、赤外線ビームに関する大きな反射率に関連して大きな光透過量の点で優れており、かつそれにより例えば窓の熱線阻止を改善するため種々の用途を有する。銀層のこれら選択特性は、基体から離れた方の銀層の面に、1.7以上の屈折率を有する誘電体材料から成る可視領域に合わせた反射防止層を配置すると、さらに改善できる。このようなフィルタの別の実施形態によれば、透明基体と銀層の間に別の誘電体層が設けられており、この層は、付着媒体として使われ、かつλ波長の層として形成した際、付加的になお反射防止効果も生じる。それ故に初めに述べたような処置の枠内において、基体と銀層の間に1つまたは複数の別の金属酸化物層が取付けられるようになっている。反射防止層は、1つまたは複数の

次に用語を簡単にするため、ここで定義する略語について説明する。すなわちE分圧とは、反射防止層酸素分圧を表わし、E散布速度とは反射防止層散布速度を表わす。

初めに述べたような経験的に周知の方法を実施する際、酸素を含んだ反応性プラズマ中において銀層に反射防止層を取付けることにより銀層の赤外線反射特性が悪化することがわかった。すなわち酸化すず層を取付ける前に90%の赤外線反射率であつた銀層の赤外線反射率は、10%ないし40%の値に低下する。赤外線反射率の損失は、あらかじめいくらか厚く銀層を取付けておくことによつて少なくとも部分的に補償できるが、この処置によれば可視スペクトル範囲における透過率に損失が生じ、それにより同様にこのようなフィルタの効率が悪化する。反射防止層に関するコーティング処理による銀層のこの変化の原因はわかっていない。

本発明の課題は、銀層の赤外線反射特性の悪化がもはや生じることのないように、しかもリアク

特開昭59-184745(3)

ティブマグネトロン陰極スパッタリングにより反射防止層の取付けを行つた場合にさへ生じることのないように、初めに述べた方法を改善することにある。

この課題を解決するため、本発明は次のことを示している。すなわち銀層上にマグネトロン陰極スパッタリングにより、まず反射防止層よりも薄い金属酸化物の保護層を取付け、しかもE分圧よりも低い保護層酸素分圧(S分圧)およびE散布速度よりも低い保護層散布速度(S散布速度)で取付け、またその後保護層上に反射防止層を取付ける。本発明の有利な実施形によれば、金属酸化物保護層はリアクティブマグネトロン陰極スパッタリングにより取付けられる。その際金属酸化物保護層は、すず、インジウム、すずをドーピングしたインジウム、鉛、亜鉛、チタン、タンタルのうち1つの物質から成るターゲットによつて形成でき、かつ酸化すず、酸化インジウム、酸化すずをドーピングした酸化インジウム、酸化鉛、酸化亜鉛、酸化チタンおよび酸化タンタルから成る。

本発明の別の提案は次のような特徴を有する。すなわち金属酸化物層は、例えば酸化すず、酸化インジウム、酸化鉛、酸化亜鉛、酸化チタンまたは酸化タンタルのうち1つの物質から成る金属酸化物ターゲットを用いたマグネトロン陰極スパッタリングによつて形成される。

本発明の枠内において反射防止層については、前記構造の光学フィルタを有する基体のコーティングの際に通常の層厚で作業を行う。保護層の厚さおよびS分圧およびS散布速度は、広い範囲に可変である。標準値は次のような特徴を有する。すなわち保護層は、E分圧またはE散布速度の高々0.5倍のS分圧およびS散布速度で取付けられる。細部において本発明は次のことを示している。すなわち50Åないし300Åの層厚の銀層上に、20Åないし100Åの厚さの保護層を取付け、かつこの保護層上に、250Åないし600Åの厚さに酸化すずから成る反射防止層を取付ける。これに関連して本発明の有利な実施形は次のような特徴を有

する。すなわち保護層は、 3×10^{-4} mbar またはそれ以下のS分圧および8Å/sec またはそれ以下のS散布速度で取付けられ、また反射防止層は、 7×10^{-4} mbar またはそれ以上のE分圧および20Å/sec またはそれ以上の、例えば35Å/secないし40Å/secのE散布速度で取付けられる。

本発明は次のような知識を前提としている。すなわち公知の処理の枠内において反射防止層を取付ける際、例えばリアクティブマグネトロン陰極スパッタリングの際の反応プラズマによつて原子粒子が銀層の最上層にとじ込められ、これら粒子が、初めに述べた妨害層変化を引き起こす。本発明の教示によれば、おどろくべきことに銀層の損傷は完全に防止できる。保護層は、反射防止層の取付けによる銀層の損傷を防止する。おどろくべきことにこのことは、保護層の取付けの際および反射防止層の取付けの際にリアクティブマグネトロン陰極スパッタリングを行つた場合にさへ有効である。保護層の保護作用のためにはすでに20Åの層厚で十分であることがわかつた。通過ゲート

装置に本発明による方法を適用した際保護層を取付けるための陰極を銀陰極と反射防止層用の陰極との間に配置すると有利であり、その際コーティングすべき基体は、順にこれらスパッタリング位置を通過する。本発明は、通過法による動作に限定されるものではない。すなわち保護層と反射防止層は同一陰極により順に取付けてもよく、その際コーティングパラメータは、保護層を取付けた後に反射防止層取付けのための要件に合わせて設定変更しなければならない。保護層を製造する際一般にスパッタリングに適当な金属または合金のターゲットを使用する。しかし酸化物ターゲットを使用してもよい。これら酸化物ターゲットでは、金属ターゲットにおけるものより低い散布速度はあるが、保護層に必要な数Å/secの速度は容易に得られる。酸化物ターゲットを使用すれば、可視光に対して妨害となる残留吸収のない酸化物層を形成するため必要なコーティング室内の酸素圧力は、金属ターゲットを使用した場合よりも低い、という利点を得られる。それにより銀層の損傷を

防ぐため、許容最大酸素圧力に対する安全度が高まる。

次に本発明の実施例について説明する。

例 I

マグネトロン陰極スパッタリング用の陰極を備えた真空コーティング装置内に、4 mmの厚さ、200 cm × 100 cmの寸法のフロートガラス板を挿入した。基体表面は、 4×10^{-2} mbarの圧力でグロー清掃した。続いてコーティングを行うため必要な値に圧力を下げた。コーティングは、フロートガラス板が一定速度で125 cm × 23 cmの寸法を有する線陰極のところを通過するようにして行つた。コーティングのため3つの陰極を使用し、これら陰極は、銀、すず、および90%のInと10%のSnの組成のインジウムすず合金から成るターゲットを有する。

次のような層を順に取付けた。

- ・すずのリアクティブスパッタリングによる330 Åの酸化すず層
- ・90%のInと10%すずの合金のリアクティブ

続いてすずターゲットのリアクティブスパッタリングにより、30 Åの厚さのSnO₂層を取付けた。スパッタリングは、 1×10^{-4} mbarのS分圧におけるAr/N₂/O₂の雰囲気中で、3 Å/secのS散布速度で行つた。

これに続いて 1.4×10^{-3} mbarのE分圧におけるAr/N₂/O₂の雰囲気中で、35 Å/secの散布速度で別の酸化すず層によるコーティングを行つた。

コーティングの空気側からコーティングした板の赤外線反射率を測定し、 $\lambda = 8 \mu\text{m}$ において92%の反射率が得られた。5500 Åにおける透過率は84%であつた。

例 II

例 Iと同様にまず330 Åの酸化すず層、40 Åの酸化すずドーピング酸化インジウム層、および80 Åの厚さの銀層を取付けた。続いて90%のInと10%のSnの合金のリアクティブスパッタリングにより、30 Åの酸化すずドーピング酸化インジウム層を取付けた。S散布速度は2 Å/sec、かつAr/N₂/O₂の雰囲気中のS分圧は 8×10^{-5} mbar

スパッタリングによる40 Åの厚さの酸化すずドーピング酸化インジウム層

(これら2つの層は、いつしよになつてガラス担体と銀層の間に配置された第1の反射防止層を形成し、この反射防止層は付着層としても働く。)

- ・アルゴンの雰囲気中の銀のスパッタリングによる80 Åの厚さの銀層

続いて銀層上にすずターゲットのリアクティブスパッタリングにより400 Åの厚さの酸化すず層を取付けた。散布速度は35 Å/secである。スパッタリングは、Ar/N₂/O₂の雰囲気で行い、そのE分圧は、 1.4×10^{-3} mbarであつた。

引続きコーティングの空気側からビームを入射してコーティングした板の赤外線反射率を測定し、8 μmの波長で12%の反射率が得られた。5500 Åにおける板の透過率は51%であつた。

例 III

例 Iと同様にまずフロートガラス板上に、330 Åの酸化すず層、40 Åの酸化すずドーピング酸化インジウム層、および80 Åの銀層を取付けた。

であつた。

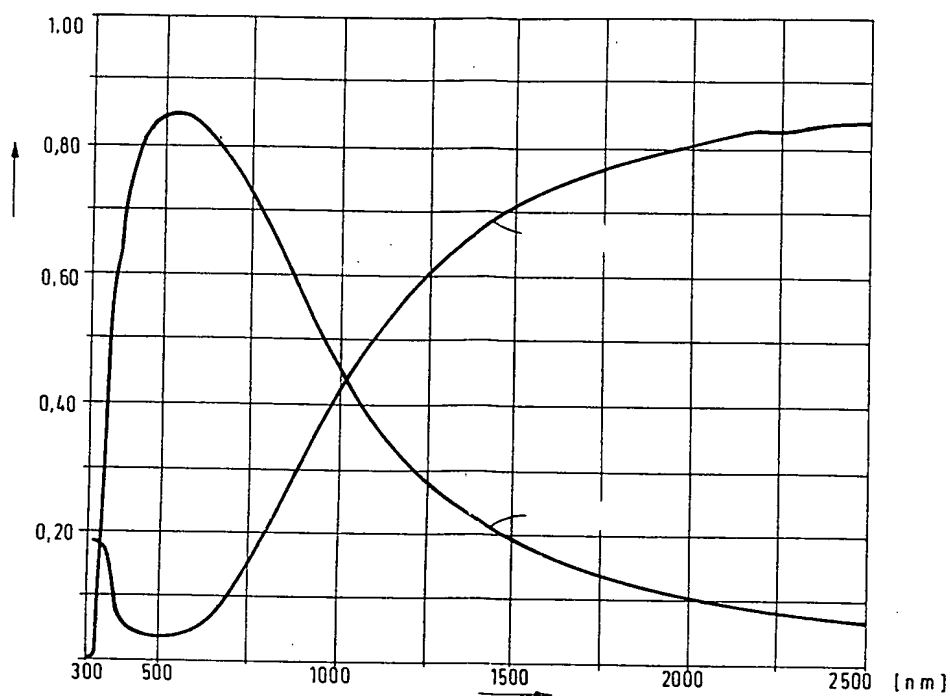
これに続いて 1.5×10^{-3} mbarのE分圧におけるAr/N₂/O₂の雰囲気中で、35 Å/secのE散布速度で360 Åの厚さの酸化すず層によるコーティングを行つた。

コーティングした板の $\lambda = 8 \mu\text{m}$ における赤外線反射率は92%、かつ5500 Åにおける透過率は84.5%であつた。

図には、コーティングした板のスペクトル透過率曲線と反射率曲線が示されており、これらはコーティングの空気側から測定したものである。スペクトル曲線によれば、コーティングした板が非常に良好なフィルタ特性を有することがわかる。人間の目の明るさ感度に関連して83%の光透過率を有する可視領域において透過率の高い範囲に近赤外における反射率の高い範囲が続いており、その際赤外において92%の反射率に達する。

4. 図面の簡単な説明

図は、本発明によりコーティングしたガラス板の透過率と反射率を示す図である。



BEST AVAILABLE COPY